

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭52—85091

①Int. Cl.  
B 01 J 23/88  
C 07 C 57/04

識別記号

②日本分類

庁内整理番号

13(9) G 113

6703—4A

16 B 631.11

6742—43

16 B 631.12

6742—43

④公開 昭和52年(1977)7月15日

発明の数 1

審査請求 未請求

22387 U.S.P.T.O.  
10764852



(全 4 頁)

④不飽和酸の製造に特に有用な触媒組成物

①特 願 昭51—147623

②出 願 昭51(1976)12月7日

優先権主張 ③1976年1月2日④アメリカ国  
⑤646224

⑦発 明 者 ウイルフリッド・ガーサイド・  
シヨ—  
アメリカ合衆国オハイオ州4412  
4リンドハースト・リンデン・  
レーン1028

同 デビッド・バイアリー・ターリ

⑦出 願 人 ザ・スタンダード・オイル・カ  
ンパニー  
アメリカ合衆国オハイオ州4411  
5クリーヴランド・サウスウエ  
スト・プロスペクト・アベニュー  
—101番ミッドランド・ビルデ  
イング

⑧代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

## 明 細 書

1 発明の名称 不飽和酸の製造に特に有用な触  
媒組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 実施式



(ただしXはアンチモン、ゲルマニウム、また  
はその両者からなる群から選ばれる金属であり、  
aは6～約18の数であり、b、c、dの各々  
は約0.1～約6であり、eは存在する他の金  
属の原子価要求を満足させるのに必要な酸素数  
である)を有することを特徴とする触媒組成物。

(2) Xがアンチモンである特許請求の範囲第(1)の  
触媒。

(3) Xがゲルマニウムである特許請求の範囲第(1)の  
触媒。

(4) Xがアンチモンおよびゲルマニウムである特  
許請求の範囲第(1)の触媒。

(5) 特許請求の範囲第(1)の触媒を使い水蒸気存在  
で約200～約500℃で分子状酸素によるア

クロレインまたはメタクロレインからアクリル  
酸またはメタクリル酸の製造法。

(6) アクロレインからアクリル酸を製造する特許  
請求の範囲(5)の方法。

(7) 触媒が特許請求の範囲第(1)の触媒である特許請  
求の範囲(5)の方法。

(8) 触媒が特許請求の範囲第(3)の触媒である特許請  
求の範囲(5)の方法。

(9) 触媒が特許請求の範囲第(4)の触媒である特許請  
求の範囲(5)の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明の触媒組成物に類似の新成物は、ベルギー特許第 773, 851 号に記載されており、上記特許においては、モリブデン、バナジウム、タングステン、アンチモン、および鉛、銅、スズ、チタン、錳、ビスマスの酸化物の 1 種またはそれ以上の新成物の触媒が明らかにされている。米国特許第 3, 736, 354 号はバナジウム、モリブデン、ゲルマニウムの酸化物およびバナジウム、モリブデン、銅の酸化物を含む触媒組成物を明らかにしている。ドイツ特許第 2, 414, 797 号は、モリブデン、バナジウム、銅の金属酸化物と鉄、コバルト、ニッケル、マグネシウムの併の少なくとも 1 つの元素の酸化物を含んでいるアクロレインまたはメタクロレインからアクリル酸およびメタクリル酸製造用触媒を明らかにしている。米国特許第 3, 725, 472 号は、モリブデン、バナジウム、アンチモンの酸化物を含む触媒を用い、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物を相当する不飽和酸へ酸化する触媒を明らかにしている。

存在下または不在下で乾燥し、生成物をか焼することによつて、本発明の触媒を調製する。触媒調製に使う成分は添加する特定の化合物の酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩、または他の塩であることができ、特に好ましいものは金属成分の水溶性塩の使用である。担体を使うときは、担体を構成する物質を他の成分と共に触媒に合体でき、または触媒成分を不活性性上に加積できる。触媒成分を一語にして水性スラリーをつくつた後、スラリーを蒸発乾燥し、得られる乾燥固体を空気の存在で約 200～600℃に加熱する。このか焼を触媒反応器の外側で行なうことができ、または触媒反応器内活性化を利用できる。

さらに詳しくは、本発明の触媒は次の実験式によつて表わされる。



ただし、X はアンチモン、ゲルマニウム、またはその両者からなる群から選ばれる 1 個であり、a は 0～約 1.8 であり、b, c, d は各々約 0.1～約 6 であり、e は存在する他の元素の原子数要

しかし、上記特許のいずれも本発明の触媒の存在で、相当する不飽和アルデヒドから予想される高収率で不飽和カルボン酸が得られる本発明の触媒組成物を明らかにしてはいない。

本発明は、触媒的に有効な a のバナジウム、モリブデン、銅を含みさらに追加金属がアンチモンまたはゲルマニウムまたはその両者である追加金属酸化物を含んでいる酸化物または酸化物錯体からなる触媒組成物に関する。

この触媒はアクロレインからアクリル酸およびメタクロレインからメタクリル酸の製造に特に有効である。この触媒は、ブタジエンの熱水マレイン酸への酸化、およびブテン系および芳香族の種々の酸素化化合物への酸化のような酸化反応にも高収率に有効である。本発明の触媒は高反応性であり、またほとんど酢酸を生成することなくアクロレインをアクリル酸に非常に選択的に酸化できる。

本発明の触媒の調製法は、特に重要とは考えられない。ふつうは、触媒成分を水性混合物中で適当な割合で混合し、生じる水性スラリーを還元剤の

求を満足させるのに必要な酸素数である。

活性触媒成分のほかに、本発明の触媒は担体物質を含むことができる。適当な担体物質はシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素、リン酸ホウ素などを含む。好ましい担体物質はアラシウムである。触媒活性をさらに増すために、触媒組成物中に金属酸化物助触媒を合体することも本発明で意図している。

上記のように、本発明の触媒は多くの異なる酸化反応に有用である。これらの反応のうち好ましいものは相当する不飽和アルデヒドから不飽和酸の製造である。上記方法では、水蒸気の存在で約 200～約 500℃でアクロレインまたはメタクロレインと分子状酸素を反応させることによつてアクリル酸またはメタクリル酸を製造する。触媒に望ましい結果が得られるために、アクロレインからアクリル酸の製造が特に興味がある。

相当する酸を得るための不飽和アルデヒドの酸化は当該技術分野で熟知のものである。基本的には、プロセスに関しては本発明は既知のプロセス

のパラメータ以内に新規な触媒を使用する。

既知のプロセスは、水蒸気の存在で約 200 ~ 約 500 °C で不飽和アルデヒドと分子状酸素との反応を含む。反応物の比は広く変化できるが、分子状酸素：アルデヒドのモル比約 0.5 : 約 5 を用いる。分子状酸素は最も便利には空気として添加される。水蒸気量は反応で発生する少量からアルデヒド 1 モル当り水蒸気 20 モルまたはそれ以上まで広く変化できる。本発明の好ましい実施例においては、水蒸気約 1 ~ 約 10 モルを反応物フィードに添加する。

高圧、加圧、または微圧を用いて固定床または流動床反応器で反応を実施できる。見掛け反応時間はかなり変えることができるが、1 秒以下から 20 秒またはそれ以上の接触時間が用いられる。

#### 比較実施例 A ~ D および実施例 1 および 2

本発明の触媒を調製し、アクロレインのアクリル酸への酸化反応に対し米国特許第 3,736,354 号 (実施例 A および B)、米国特許第 3,725,472 号 (実施例 C)、ドイツ特許第 2,

414,797 号 (実施例 D) の既知の触媒組成物と比較した。

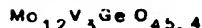
比較実施例の触媒は、次のようにして調製して。

#### 比較実施例 A



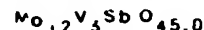
熱い蒸留水 250 cc にメタバナジン酸アンモニウム 6.88 g を加えた。約 15 分加熱、かきまぜ後、試薬は溶解、この溶液に七モリブデン酸アンモニウム 41.54 g を加えた。七モリブデン酸アンモニウムおよび次に添加した酢酸銅(II) 1.96 g は直ちに溶解した。たえずかきまぜてこの溶液を殆ど乾固まで蒸発し、ついで触媒を 110 ~ 120 °C の乾燥炉に 16 時間入れた。乾燥物をくたき 50 メッシュふるいを通るまで粉砕した。 $3/16$  インチの球を破砕するのに十分な量の触媒を用いて、球上に 20 重量% のコーティングを得た。ついで破砕した球を 110 ~ 120 °C で 3 時間乾燥し、ついで 370 °C で 2 時間熱処理して活性化した。

#### 比較実施例 B



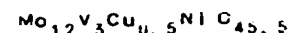
比較実施例 A の操作をくり返したが、ただしメタバナジン酸アンモニウム 6.67 g と七モリブデン酸アンモニウム 40.27 g を使い、酢酸銅(II) の代わりに二酸化ゲルマニウム 1.99 g を使った。

#### 比較実施例 C



メタバナジン酸アンモニウム 6.54 g と七モリブデン酸アンモニウム 39.50 g を使って比較実施例 A の操作をくり返し、酢酸銅(II) の代わりに酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 2.71 g を使った。

#### 比較実施例 D



メタバナジン酸アンモニウム 6.61 g、七モリブデン酸アンモニウム 39.95 g、酢酸銅(II) 1.88 g、硝酸ニッケル六水和物 5.47 g を使って比較実施例 A の操作をくり返し、これらの成分は上記の順で水溶液に添加した。

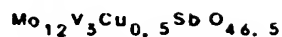
本発明の例である実施例の触媒の調製は次の通りであつた。

#### 実施例 1



熱い蒸留水 250 cc にメタバナジン酸アンモニウム 6.55 g を添加した。15 分加熱、かきまぜ後、試薬は溶解し、この溶液に七モリブデン酸アンモニウム 39.52 g を加えた。七モリブデン酸アンモニウムおよび次に添加した酢酸銅(II) 1.86 g は直ちに溶解した。二酸化ゲルマニウム ( $\text{GeO}_2$ ) 1.95 g を加え、たえずかきまぜて殆ど乾固するまで溶液を蒸発した。ついで触媒を 110 ~ 120 °C の乾燥炉に 16 時間入れ、乾燥物をくたき 50 メッシュふるいを通るよう粉砕した。アランタムの  $3/16$  インチ球を破砕するのに十分な量の触媒を使い、球上に 20 重量% のコーティングを得た。ついで破砕した球を 110 ~ 120 °C で 3 時間乾燥し、ついで 370 °C で 2 時間熱処理することにより活性化した。

## 実施例 2



メタバナジン酸アンモニウム 6.58 g、セテ  
リブデン酸アンモニウム 38.49 g、酢酸銅(II)  
1.81 g を使つて実施例 1 の操作をくり返し、  
ついで二酸化ゲルマニウムの代りに酸化アンチモ  
ン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 2.64 g を添加した。

上記で調製した触媒を、20 cc 容積の反応容器  
を有する内径 1.0 cm のステンレス鋼管からなる  
固定床反応器に入れた。反応器をスプリットプロ  
ック炉で加熱した。反応器を 1/8.5/2.5/  
6 のモル比でアクロレイン/空気/ $\text{N}_2$ /水蒸気の  
混合物を供給した。見掛け反応時間は 2 秒であつた。  
まわりのプロック温度を第 1 表に示した。結果を  
次の定規を使つて第 1 表に示した。

$$1 \text{ 回パス収率, } \% = \frac{\text{回収生成物モル数} \times 100}{\text{供給アクロレインモル数}}$$

$$\text{転化率, } \% = \frac{\text{反応したアクロレインモル数} \times 100}{\text{供給アクロレインモル数}}$$

$$\text{選択率, } \% = \frac{\text{回収アクリル酸モル数} \times 100}{\text{反応したアクロレインモル数}}$$

表 1

## アクロレインのアクリル酸への酸化

実施例	触 媒 (I)	温度、℃	1 回パス収率 %		転 化 率 %	選 択 率 %
			アクリル酸	酢 酸		
比較 A	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{44.0}$	342	52.6	1.9	73.5	71.6
比較 B	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{GeO}_{45.5}$	321	91.2	1.4	97.5	93.5
比較 C	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{SbO}_{45.0}$	356	49.2	1.4	66.1	74.4
比較 D	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{NiO}_{45.5}$	341	48.2	1.5	63.6	75.8
1	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{GeO}_{46.0}$	299	95.7	1.0	99.6	96.1
2	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_{0.5}\text{SbO}_{46.5}$	330	90.9	2.0	99.4	91.4

(I) 3 / 16 インチアランダム球上の 20 g 活性成分